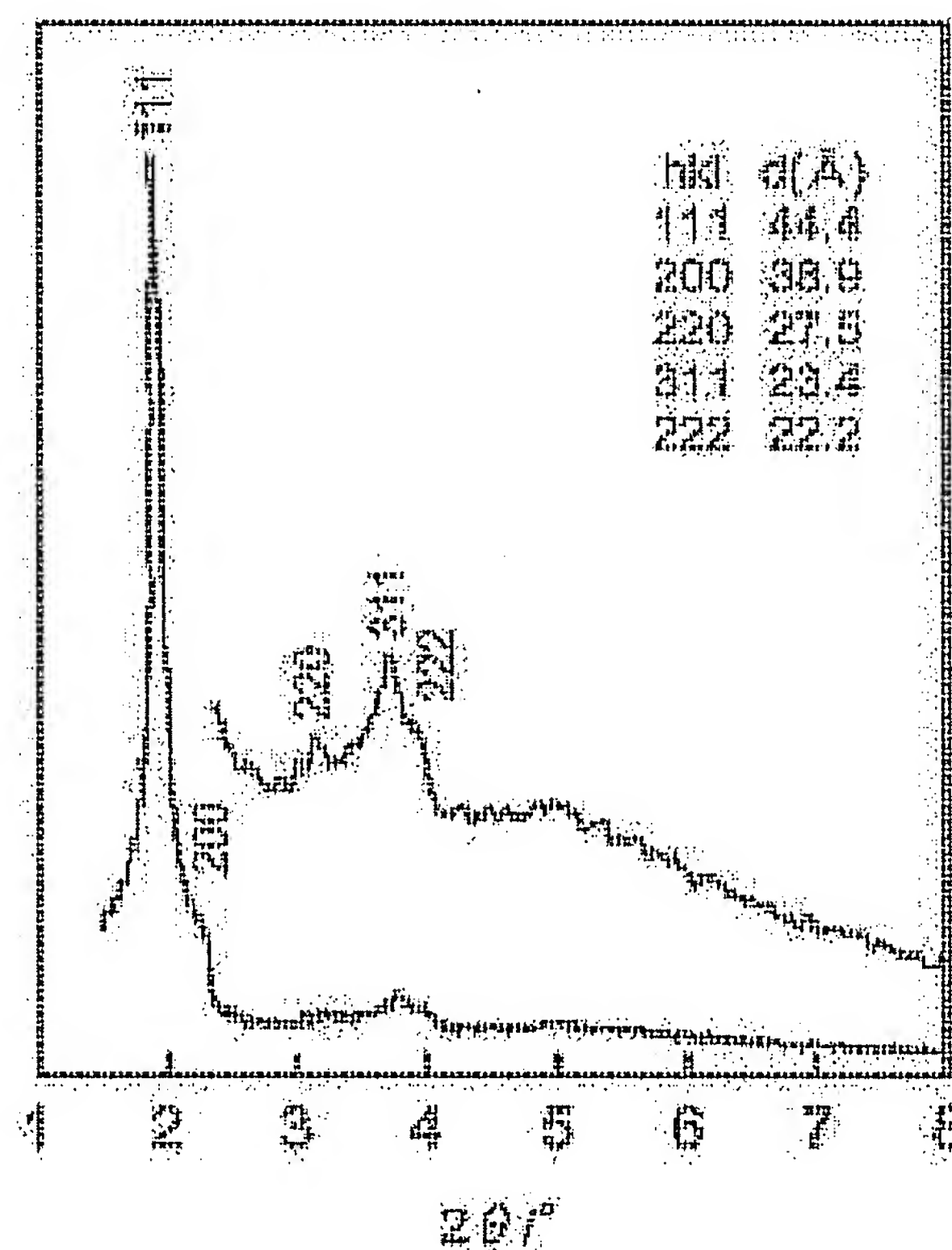


**MESO POROUS MATERIAL AND ITS MANUFACTURING METHOD,
ADSORBENT AND ITS MANUFACTURING METHOD****Publication number:** JP2003221209 (A)**Publication date:** 2003-08-05**Inventor(s):** GOTO YASUTOMO; FUKUSHIMA YOSHIKI; TATSUMI TAKASHI; KURUMA JIYUNAI**Applicant(s):** TOYOTA CENTRAL RES & DEV**Classification:****- international:** C01B13/32; B01J20/22; B01J20/30; C01B33/12; C01B37/02; C01B13/32; B01J20/22; B01J20/30; C01B33/00; C01B37/00; (IPC1-7): C01B13/32; B01J20/22; B01J20/30; C01B33/12; C01B37/02**- European:****Application number:** JP20020022185 20020130**Priority number(s):** JP20020022185 20020130**Abstract of JP 2003221209 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a meso porous material and its manufacturing method which material is capable of rapidly diffusing an adsorptive material and a reactive substrate into the pores thereof, and useful as an adsorbent, a separating material, a catalyst carrier, or the like, as well as to provide an adsorbent and its manufacturing method which adsorbent is obtained through using the meso porous material. ; **SOLUTION:** The meso porous material one comprises a metal oxide and is characterized in that a 3-dimensional channel of 3d-Cubic Fm3m (space group notation) structure is formed by connecting pores having a central pore diameter (the pore diameter showing a maximum peak in the distribution curve of pores) of 1-10 nm each other. ; **COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

図1



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 1 B 13/32		C 0 1 B 13/32	4 G 0 4 2
B 0 1 J 20/22		B 0 1 J 20/22	B 4 G 0 6 6
20/30		20/30	4 G 0 7 2
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	Z 4 G 0 7 3
37/02		37/02	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)			

(21)出願番号 特願2002-22185(P2002-22185)

(22)出願日 平成14年 1 月30日(2002. 1. 30)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(新エネルギー・産業技術総合開発機構からの委託業務「分子協調材料の研究開発事業」で実施。産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71)出願人 000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
(72)発明者 後藤 康友
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 福嶋 喜章
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(74)代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹 (外 3 名)

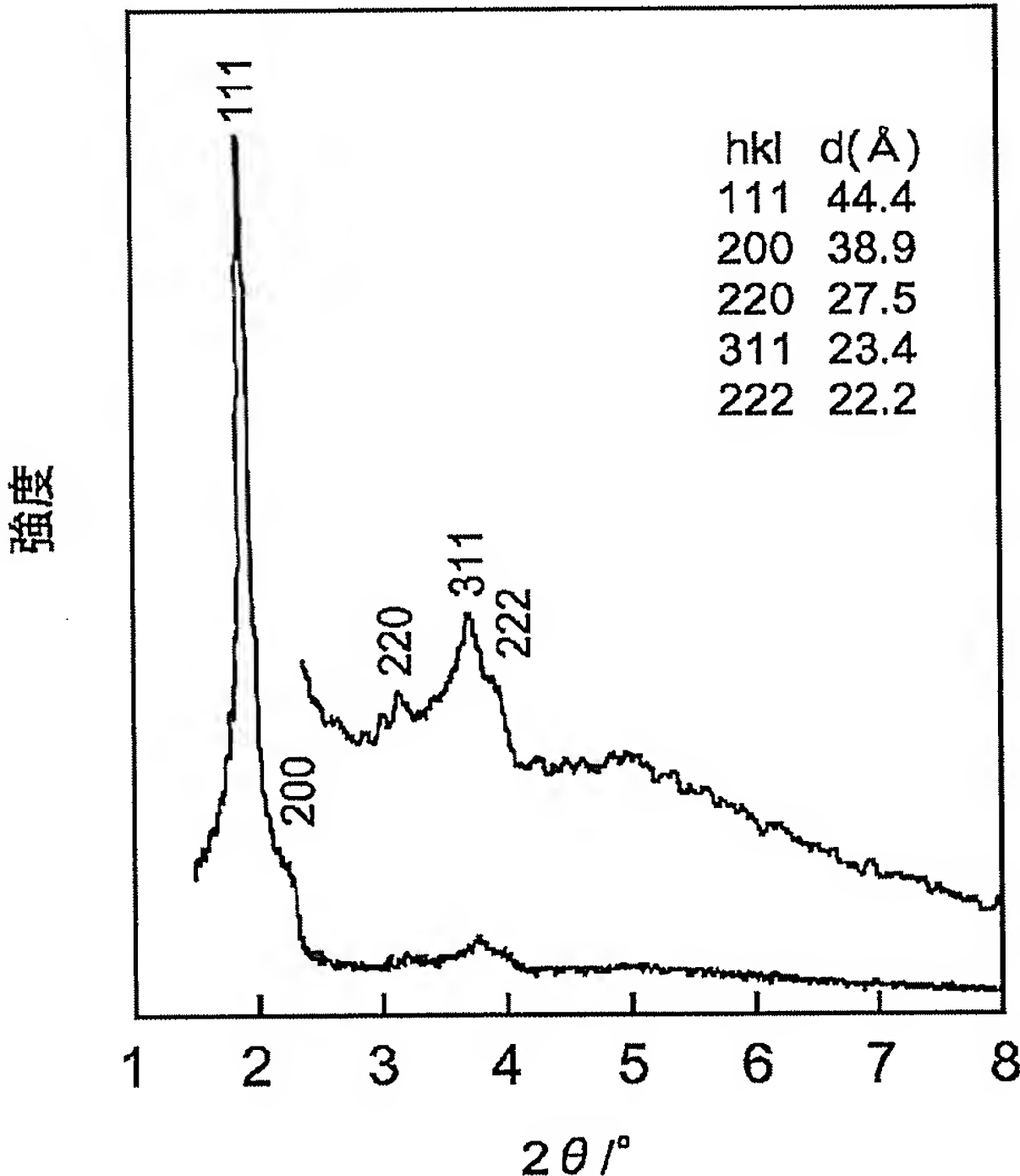
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メソ多孔体及びその製造方法、並びに吸着材及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 吸着物質又は反応基質を細孔内に速やかに拡散することができ、吸着材、分離材、触媒担体等として有用なメソ多孔体及びその製造方法、並びにそのメソ多孔体を用いた吸着材及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明のメソ多孔体は、金属酸化物からなるメソ多孔体であって、中心細孔直径1~10nmの細孔が相互に連結して3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルを形成していること特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物からなるメソ多孔体であって、中心細孔直径1～10nmの細孔が相互に連結して3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルを形成していること特徴とするメソ多孔体。

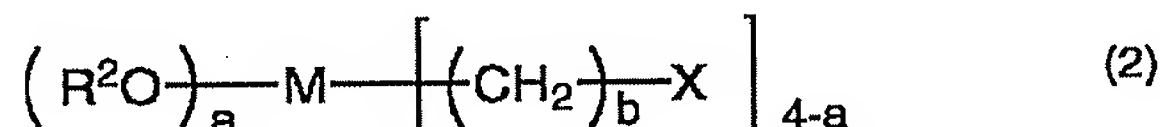
【請求項2】 前記金属酸化物が、ケイ素、アルミニウム、チタン、モリブデン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、バナジウム、タングステン及びホウ素からなる群より選ば*



【式(1)中、R¹は炭素数1～4のアルキル基を表し、nは12～22の整数を表し、sは3～6の整数を表し、xは0～2の整数を表し、yは0～3の整数を表す】で表される界面活性剤イオン及び酸を含有する水溶液に金属アルコキシドを添加し、多孔体前駆体を生成させる第1のステップと、前記多孔体前駆体から前記界面活性剤イオンを除去してメソ多孔体を得る第2のステップとを含むことを特徴とするメソ多孔体の製造方法。

【請求項5】 請求項1～3のうちのいずれか一項に記載のメソ多孔体と、該メソ多孔体に担持されており、下記一般式(2)：

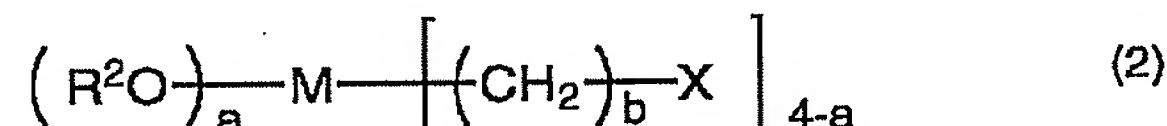
【化1】



【式(2)中、R²は炭素数1～4のアルキル基を表し、Mは金属原子を表し、Xはアミノ基、メルカプト基及びスルホ基からなる群より選ばれる1種を表し、aは1～3の整数を表し、bは1～10の整数を表す】で表される化合物とを含むことを特徴とする吸着材。

【請求項6】 請求項1～3のうちのいずれか一項に記載のメソ多孔体と、下記一般式(2)：

【化2】



【式(2)中、R²は炭素数1～4のアルキル基を表し、Mは金属原子を表し、Xはアミノ基、メルカプト基及びスルホ基からなる群より選ばれる1種を表し、aは1～3の整数を表し、bは1～10の整数を表す】で表される化合物とを所定の溶媒に加えた混合物を加熱する工程を含むことを特徴とする吸着材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メソ多孔体及びその製造方法並びに吸着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、様々な物質の吸着又は貯蔵のためにメソ多孔体についての研究がなされており、また、吸着材、分離材、触媒担体等の用途への適用が検討されている。かかるメソ多孔体として、例えば、界面活性剤の濃厚溶液中でシリカを重合して得られるシリカメソ多孔

＊れる少なくとも1種を含有するものであることを特徴とする、請求項1に記載のメソ多孔体。

【請求項3】 前記中心細孔直径の±40%の範囲内の直径を有する細孔の全容積を、細孔の全容積で除した値が0.6～1であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のメソ多孔体。

【請求項4】 下記一般式(1)：

10 体MCM-41 (C. T. Kresge et al., J. Am. Chem. Soc., 114, 10834(1992))や、層状粘土鉱物の一種であるカネマイトに界面活性剤を作用させて得られるメソ多孔体FSM-16 (特開平10-68719号公報)の合成例が報告されている。これらのメソ多孔体は一次元チャンネル構造を有する細孔が六方構造に配列したものである。

【0003】また、米国特許第5098684号公報にはMCM-41と共に、3次元チャンネル構造を有するシリカメソ多孔体MCM-48が開示されている。さらに、ケージ(Cage)構造の細孔同士が連結した3次元チャンネル構造を有するメソ多孔体SBA-1等の合成例も報告されている(Q. Huo et al., Nature, 368, 317(1994))。これらの3次元チャンネル構造を有するメソ多孔体は、その細孔構造から、吸着物質又は反応基質の細孔内への拡散の点で有利と考えられており、MCM-41やFSM-16に比べて吸着材等としての性能を改善し得るものとして期待されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来のメソ多孔体を吸着材等に適用した場合であっても、十分な性能を得ることは容易ではない。すなわち、MCM-48は3次元チャンネル構造を有していても、トンネル構造の細孔同士が相互に連結しないIa3d構造であるため、その細孔内における吸着物質等の拡散速度は必ずしも十分なものではない。またSBA-1の3次元チャンネル構造はケージ同士の連結により形成されたPm3n構造であるが、かかるケージ構造により吸着物質等の細孔内への拡散が制限されるという欠点がある。

【0005】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、吸着物質又は反応基質を細孔内に速やかに拡散することができ、吸着材、分離材、触媒担体等として有用なメソ多孔体及びその製造方法、並びにそのメソ多孔体を用いた吸着材及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のメソ多孔体は、金属酸化物からなるメソ多孔体であって、中心細孔直径1～10nmの細孔が相互に連結して3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルを形成していること特徴とする。

【0007】本発明のメソ多孔体においては、中心細孔直径1～10nmの細孔同士の連結により3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルが形成されており、これにより吸着物質又は反応基質を、細孔構造による制限を受けずに速やかに細孔内に拡散することができる。従って、本発明のメソ多孔体を吸着材等に適用することによって、十分に高い吸着・分離特性を達成することが可能となる。なお、本発明でいう「3d-Cubic Fm3m」とは、空間群の表記法に基づいて決定されるものであり、細孔構造の対称性を表すものである。

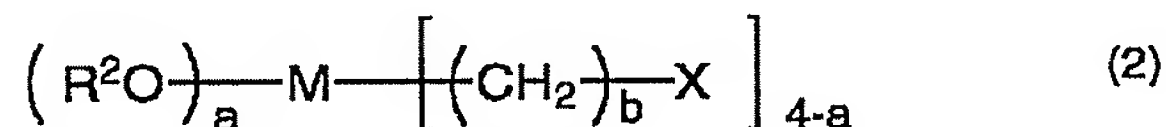
【0008】また、本発明のメソ多孔体においては、金属酸化物が、ケイ素、アルミニウム、チタン、モリブデン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、バナジウム、タングステ*



【式(1)中、Rは炭素数1～4のアルキル基を表し、nは12～22の整数を表し、sは3～6の整数を表し、xは0～2の整数を表し、yは0～3の整数を表す】で表される界面活性剤イオン及び酸を含有する水溶液に金属アルコキシドを添加し、多孔体前駆体を生成させる第1のステップと、多孔体前駆体から界面活性剤イオンを除去してメソ多孔体を得る第2のステップとを含むことを特徴とする。これにより、従来の製造方法では非常に困難であった3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルの形成が可能となり、吸着・分離特性に優れる本発明のメソ多孔体を容易に且つ確実に得ることができる。

【0011】また、本発明の吸着材は、上記本発明のメソ多孔体と、該メソ多孔体に担持されており、下記一般式(2)：

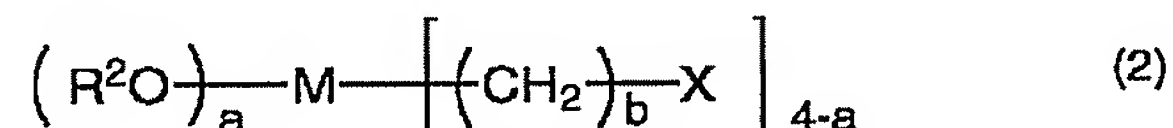
【化3】



【式(2)中、R²は炭素数1～4のアルキル基を表し、Mは金属原子を表し、Xはアミノ基、メルカプト基及びスルホ基からなる群より選ばれる1種を表し、aは1～3の整数を表し、bは1～10の整数を表す】で表される化合物とを含むことを特徴とする。本発明のメソ多孔体に上記一般式(2)で表される化合物を担持することによって、吸着速度を向上し得る吸着サイトがメソ多孔体の細孔内に形成されるので、より高水準の吸着・分離特性を有する吸着材が実現される。

【0012】また、本発明の吸着材の製造方法は、上記本発明のメソ多孔体と、下記一般式(2)：

【化4】

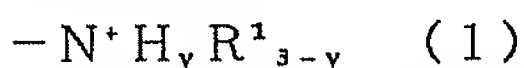


【式(2)中、R²は炭素数1～4のアルキル基を表し、Mは金属原子を表し、Xはアミノ基、メルカプト基及びスルホ基からなる群より選ばれる1種を表し、aは1～3の整数を表し、bは1～10の整数を表す】で表

＊ン及びホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するものであることが好ましい。金属酸化物がこれらの元素を含有すると、細孔内における吸着物質等の拡散速度がより向上し、吸着・分離特性が一層高められる傾向にある。

【0009】また、本発明のメソ多孔体においては、中心細孔直径の±40%の範囲内の直径を有する細孔の全容積を、細孔の全容積で除した値が0.6～1であることが好ましい。細孔の容積が上記の条件を満たすと、細孔内における吸着物質等の拡散速度がより向上し、吸着・分離特性が一層高められる傾向にある。

【0010】また、本発明のメソ多孔体の製造方法は、下記一般式(1)：



される化合物とを所定の溶媒に加えて加熱する工程を含むことを特徴とする。これにより、吸着・分離特性に優れた本発明の吸着材を容易に且つ確実に得ることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0014】本発明のメソ多孔体は、金属酸化物からなるメソ多孔体であって、中心細孔直径1～10nmの細孔が連結して3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルを形成しているものである。これにより、細孔内に吸着物質等を拡散させる際には拡散抵抗が非常に小さいものとなり、チャンネル同士が相互に交差していないMCM-48や3次元チャンネルにケージ構造が含まれるSBA-1に比べて吸着物質の拡散速度を向上することができる。

【0015】このような3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルはX線回折パターンの測定により確認することができる。すなわち、本発明のメソ多孔体についてX線回折パターンを測定すると、2θ=1.5～3°の領域には3d-Cubic Fm3m構造の111、200に指数付けされる回折ピークを認めることができ、また、2θ=3～6°の領域には3d-Cubic Fm3m構造の220、311、222に指数付けされる回折ピークを認めることができる。

【0016】本発明のメソ多孔体を構成する金属酸化物は特に制限されないが、当該金属酸化物に含まれる金属元素としては、ケイ素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、タンタル、ニオブ、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、ハフニウム、スズ、鉛、鉄、亜鉛、ジルコニウム、バナジウム、タングステン、ホウ素等が挙げられる。これらの中でもケイ素、アルミニウム、チタン、モリブデン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、バナジウム、タングステン及びホウ素が好ましい。なお、当該金属酸化物は、上記の金属元素のうちの1種のみを含有するものであって

もよく、2種以上の金属元素を含む複合酸化物であってもよいが、金属酸化物が複合酸化物である場合にはケイ素を含有することが好ましい。

【0017】また、本発明のメソ多孔体においては、中心細孔直径の±40%の範囲内の直径を有する細孔の全容積を、細孔の全容積で除した値が0.6～1であることが好ましい。細孔の容積が上記の条件を満たすと、細孔内における吸着物質等の拡散速度がより向上し、吸着・分離特性が一層高められる傾向にある。

【0018】ここで、中心細孔直径とは、細孔容積(V)を細孔直径(D)で微分した値(dV/dD)を、細孔直径(D)に対してプロットした曲線(細孔分布曲線)の最大ピークを与える細孔直径である。

【0019】細孔分布曲線は、次に述べる方法により求めることができる。すなわち、メソ多孔体を所定の容器に入れて液体窒素温度(−196℃)に冷却し、容器内に窒素ガスを導入して定容量法又は重量法によりその吸*



【式(1)中、Rは炭素数1～4のアルキル基を表し、nは12～22の整数を表し、sは3～6の整数を表し、xは0～2の整数を表し、yは0～3の整数を表す】で表される界面活性剤イオン及び酸を含有する水溶液に金属アルコキシドを添加し、多孔体前駆体を生成させるものである。

【0023】本発明のメソ多孔体の製造方法において用いられる金属アルコキシドは、目的のメソ多孔体を構成する金属酸化物の種類に応じて適宜選定することができる。例えば金属酸化物がケイ素酸化物である場合には、テトラオルトメトキシシラン、テトラオルトエトキシシラン、テトラオルトプロポキシシラン等のシリコンアルコキシドを用いることができる。また、チタニウムエトキシド、チタニウムイソプロポキシド、チタニウムブトキシド等のチタニウムアルコキシドや、アルミニウムアルコキシド等のアルミニウムアルコキシドを用いてアルミニウム酸化物を得ることができる。さらに、金属元素が異なる2種以上の金属アルコキシドを用いて複合酸化物を得ることもできる。また、複合酸化物を合成する際には、1種の金属アルコキシドを用いて金属酸化物を合成した後、所定の表面処理を施すことにより別個の金属元素を導入して複合酸化物としてもよい。

【0024】また、一般式(1)で表される界面活性剤イオンは、水溶液中でミセルを形成し、規則正しく配列する。このミセルの周囲に金属アルコキシドが集合して重縮合することにより、界面活性剤イオンが導入された多孔体前駆体が形成される。かかる多孔体前駆体は、通常、沈殿として水溶液中に析出する。

【0025】一般式(1)中、 $C_n H_{2n+1} -$ で表されるアルキル基は、炭素数12～20のアルキル基であり、好ましくはドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イコシル基又はドコシル基であ

* 着量を求める。次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットして吸着等温線を得る。この吸着等温線を用い、SJ法、Cranston-Inklay法、Pollimore-Heal法、BJH法等の計算法により細孔分布曲線を求めることができる。

【0020】従って、「中心細孔直径の±40%の範囲内の直径を有する細孔の全容積を、細孔の全容積で除した値が0.6～1である」ことは、例えば中心細孔直径が3.00nmである場合、この3.00nmの±40%、すなわち1.80～4.20nmの範囲内の細孔直径を有する細孔の容積の合計が、全細孔容積の60%を占めていることを意味する。

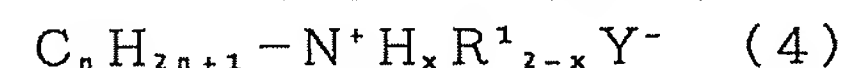
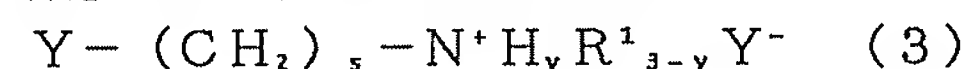
【0021】次に、本発明のメソ多孔体の製造方法について説明する。

【0022】本発明のメソ多孔体の製造方法においては、まず、下記一般式(1)：

る。

【0026】また、一般式(1)中の R^1 は炭素数1～4のアルキル基であり、好ましくはメチル基又はエチル基である。なお、同一分子中に2個以上の R^1 が存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

【0027】一般式(1)で表される界面活性剤イオンは、例えば以下の手順に従って得ることができる。すなわち、下記一般式(3)で表される化合物と下記一般式(4)で表される化合物とを所定の溶媒(例えばアセトン)に加えて還流する。次いで、還流後の反応液を冷却して析出する結晶を所定の溶媒中で再結晶させて、濾過、洗浄、乾燥を行うことにより、一般式(1)で表される界面活性剤イオンがYを含む塩(以下、「界面活性剤」という)として得られる。



【式(3)、(4)中、Yはハロゲン原子を表し、 R^1 、n、s、x及びyは式(1)中の R^1 、n、s、x及びyと同一の定義内容を表す。】

【0028】かかる還流における反応条件は、一般式(3)、(4)で表される化合物や溶媒の種類によって異なるが、反応温度は50～80℃が好ましく、反応時間は48～168時間が好ましい。

【0029】このようにして得られる界面活性剤は、カウンターイオン Y^- を含む塩のまま本発明の製造方法に供することができる。また、当該界面活性剤の添加量は特に制限されないが、金属アルコキシド1molに対して一般式(1)で表される界面活性剤イオン0.05mol以上(より好ましくは0.07～0.4mol)となるように添加することが好ましい。当該界面活性剤イオンの添加量が金属アルコキシド1molに対して0.05mol未満であると、3d-CubicFm3m構

造の3次元チャンネルが形成されにくくなる傾向にある。

【0030】また、水溶液に添加される酸は特に制限されないが、好ましくは塩酸である。また、塩酸を用いる場合の添加量は、一般式(1)で表される界面活性剤イオン1molに対して30mol以上(より好ましくは40~200mol)であることが好ましい。塩酸の添加量が一般式(1)で表される界面活性剤イオン1mol

に対して30mol未満であると、3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルが形成されにくくなると共に3d-hexagonal P6₃/mmc構造の3次元チャンネルが形成されやすくなる傾向にある。

【0031】なお、上記の工程においては、金属アルコキシドを予め-5~5℃に冷却してから水溶液に添加することが好ましい。また、金属アルコキシドを添加した水溶液の温度も-5~5℃に保持することが好ましい。温度を前記の範囲内に保持することによって、十分に均一な3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルを形成することができる。

【0032】また、上記の工程は酸性条件下で行われるが、水溶液のpHは0.1~2であることが好ましい。水溶液のpHが前記上限値を超えると、3d-Cubic Fm3m構造が形成されにくくなると共に3d-hexagonal P6₃/mmc構造が形成されやすくなる傾向にある。他方、水溶液のpHが前記下限値未満の場合も、上限値を超えた場合と同様に3d-Cubic Fm3m構造が形成されにくくなる傾向にある。

【0033】さらに、上記の工程においては、下記式(A)：

$$g = V / a_0 l \quad (A)$$

【式(A)中、gは充填パラメーターを表し、Vはミセルを構成する界面活性剤イオン鎖及び当該鎖間の溶媒分子の全体積を表し、a₀はミセル界面における有効頭部面積を表し、lは界面活性剤イオン尾部の動的長さを表す】で表される充填パラメーターgが1/3以下となるように、金属アルコキシド、界面活性剤イオン、溶剤の種類及び添加量、並びに水溶液のpHなどを適宜選定することが好ましい。これにより、3d-Cubic Fm3m構造の形成をより容易に且つより確実に行うことができる。

【0034】このようにして多孔体前駆体を生成させた後、水溶液を濾過し、得られた多孔体前駆体を洗浄する。なお、水溶性成分を除去する観点からは、濾過及び洗浄を複数回繰り返すことが好ましい。そして、得られた多孔体前駆体を十分に乾燥させた後、界面活性剤イオンを除去することによって、界面活性剤イオンが存在していた部位に空孔が形成され、本発明のメソ多孔体が得られる。

【0035】界面活性剤イオンを除去する方法として

は、例えば、所定温度で多孔体前駆体を焼成する方法、所定の有機溶媒を用いて界面活性剤イオンを抽出する方法などが挙げられる。

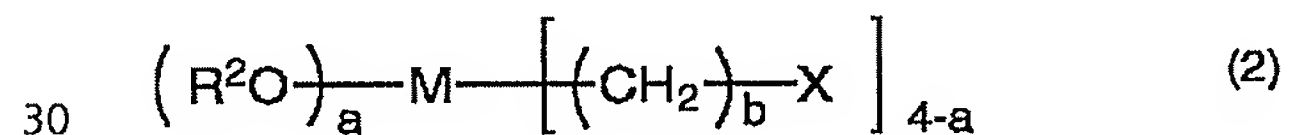
【0036】焼成による方法の場合、焼成温度は350~1000℃であることが好ましい。焼成温度が前記下限値未満であると、界面活性剤イオンの燃焼が不十分となって多孔体中に炭素等が残留しやすくなる傾向にある。また、焼成温度が前記上限値を超える場合には、多孔体の結晶性が低下する傾向にある。なお、焼成を行う際の雰囲気は特に制限されず、空気中で行ってもよく、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中に行ってもよい。また、焼成時間は好ましくは1~10時間である。

【0037】また、抽出による方法の場合、有機溶剤の種類は界面活性剤イオンの除去が可能であれば特に制限されないが、具体的には、メタノール、エタノール等が挙げられる。

【0038】このようにして得られる本発明のメソ多孔体は、十分に高い吸着・分離特性を有するものであり、吸着材、分離材、触媒担体等の用途において非常に有用なものである。なお、本発明のメソ多孔体を吸着材等に適用する場合には、当該メソ多孔体をそのまま用いてもよいが、当該メソ多孔体に所定の化合物を担持させることによりその吸着・分離特性をさらに向上させることができる。

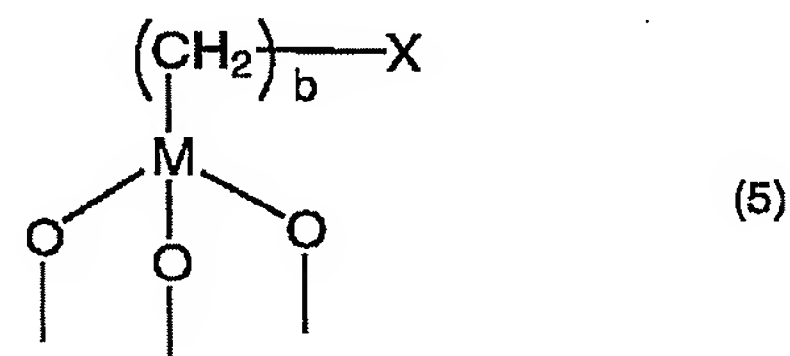
【0039】すなわち、本発明の吸着材は、上記本発明のメソ多孔体と、該メソ多孔体に担持されており、下記一般式(2)：

【化5】

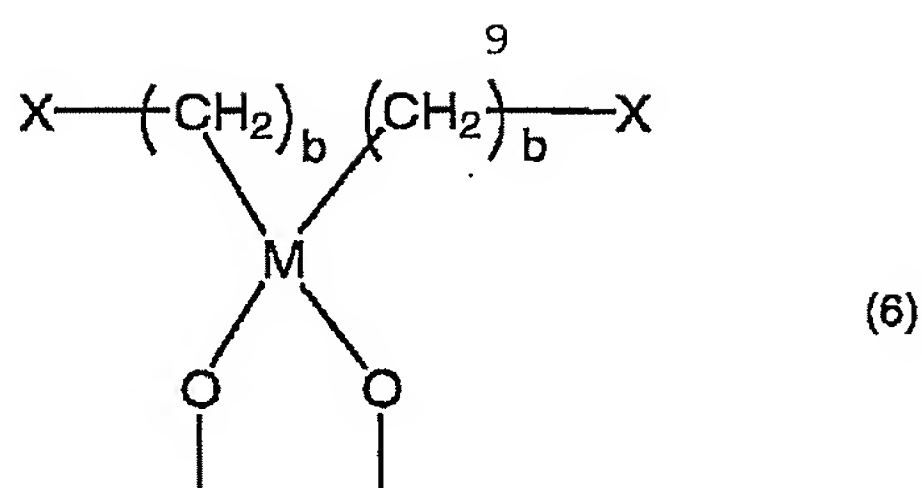


【式(2)中、R²は炭素数1~4のアルキル基を表し、Mは金属原子を表し、Xはアミノ基、メルカプト基及びスルホ基からなる群より選ばれる1種を表し、aは1~3の整数を表し、bは1~10の整数を表す】で表される化合物とを含むものである。上記一般式(2)で表される化合物を本発明のメソ多孔体に担持することによって、下記式(5)又は(6)：

【化6】



【化7】



〔式（５）、（６）中のM、X及びbはそれぞれ一般式（２）中のM、X及びbと同一の定義内容を示す〕で表される吸着サイトがメソ多孔体表面に形成されるので、より高水準の吸着・分離特性を有する吸着材が実現される。

【0040】上記一般式(2)中、 R^2 で表されるアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が挙げられ、これらの中でもメチル基、エチル基が好ましい。

【００４１】また、一般式（２）中、 M で表される金属原子としては、本発明のメソ多孔体にかかる金属酸化物の説明において例示された金属原子が挙げられるが、中でもケイ素、チタン、アルミニウムが好ましく、ケイ素が特に好ましい。

【0042】また、一般式(2)中、Xはアミノ基、メルカプト基又はスルホ基を表す。なお、Xがアミノ基又はメルカプト基である場合、これらの基の水素原子はアルキル基(好ましくは炭素数1~4のアルキル基)で置換されていてもよく、この場合はそれぞれアルキルアミノ基、アルキルチオ基となる。

【0043】上記一般式(2)で表される化合物の中でも、アミノアルキルトリアルコキシシラン、メルカプトアルキルトリアルコキシシラン、スルホアルキルトリアルコキシシラン及びジアミノアルキルジアルコキシシランが好ましい。

【0044】一般式(2)で表される化合物の担持量は特に制限されないが、当該化合物が有する窒素原子の重量換算値として0.5～5重量%の範囲内であることが好ましい。当該担持量が前記下限値未満であると、吸着・分離特性の向上効果が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限値を超えると化合物が均一に担持されにくくなる傾向にある。

【0045】一般式(2)で表される化合物のメソ多孔体への担持は、例えば以下の手順で行うことができる。まず、本発明のメソ多孔体を所定の有機溶媒中に分散させた後、一般式(2)で表される化合物を加えて還流を行い、反応液を濾過、洗浄、乾燥することにより本発明の吸着材を得ることができる。還流に使用される有機溶媒としては、具体的には、トルエン、ベンゼン、アセトン等が挙げられる。また、還流の際の反応条件は特に制限されないが、反応温度は60～120℃が好ましく、反応時間は2～10時間が好ましい。

【００４６】また、本発明の吸着材においては、一般式

(2) で表される化合物の担持により形成される吸着サイト(一般式(5)、(6))を、Xで表される基をブロン、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲンイオン、銅イオン、コバルトイオン、モリブデンイオン等の金属イオン等で修飾することが好ましい。これにより、吸着材の吸着・分離特性がさらに向上する傾向にある。これらのイオンにより修飾された吸着材は、例えば当該イオンを含む溶液(例えば2-ブロパノール溶液)に吸着材を加えて5~60℃で攪拌し、濾過、洗浄、乾燥することにより得ることができる。

【0047】本発明の吸着材において、上記の修飾イオンの添加量は、一般式(2)で表される化合物1molに対して1~2molであることが好ましい。当該イオンの添加量が前記下限値未満であると、修飾による吸着・分離特性の向上効果が不十分となる傾向にある。他方、当該イオンの添加量が前記上限値を超えても、その添加量に見合う吸着・分離特性の向上効果が得られない傾向にある。

【 0 0 4 8 】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0049】[实施例1]

(界面活性剤の合成) (3-ブロモプロピル)トリメチルアンモニウムブロマイド $[\text{Br}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$ 25 g (0.096 mol) 及び N,N-ジメチルヘキサデシルアミン $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]$ 40.5 g (0.11 mol) をアセトン 400 ml に加え、攪拌下、65℃で1週間還流を行った。次いで、反応液を室温まで冷却して析出した結晶を濾取し、さらにアセトンによる再結晶を行い精製した。この結晶を濾取し、60℃で減圧乾燥させて、目的の界面活性剤 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ を得た。

【0050】（メソ多孔体の合成）このようにして得られた界面活性剤3.31gをイオン交換水1125gに加え、均一な溶液となるまで室温で攪拌した後、35重量%塩酸118.5gを加えてさらに攪拌し、透明な水溶液を得た。一方、テトラオルトエトキシシラン（テトラオルトシリケート、TEOS）13.01gを予め0℃に冷却しておき、この全量を上記の水溶液に一気に加えて10分間攪拌した。

【0051】水溶液の攪拌を止めて室温にて4日間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、100℃で一夜間乾燥して多孔体前駆体を得た。この多孔体前駆体を600℃で6時間焼成して目的のメソ多孔体を得た。

【0052】実施例1のメソ多孔体について得られたX線回折パターンを図1に示す。図1中、 $2\theta = 1.5 \sim 3^\circ$ の領域に見られる2本の回折ピークはそれぞれ3d

-Cubic Fm3m構造の111, 200に指数付けされるものである。また、 $2\theta = 3 \sim 6^\circ$ の領域に見られる3本の回折ピークはそれぞれ3d-Cubic Fm3m構造の220, 311, 222に指数付けされるものである。このように、実施例1のメソ多孔体において、3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルが形成されていることが確認された。

【0053】また、実施例1のメソ多孔体について得られたN₂吸着等温線を図2、SJK法により求めた細孔分布曲線を図3に示す。さらに、これらの測定結果に基づいて得られたBET比表面積、中心細孔直径、並びに中心細孔直径の $\pm 40\%$ の範囲内の直径を有する細孔の全容積を細孔の全容積で除した値(表1中、「中心細孔直径の $\pm 40\%$ の細孔の割合」として示す。以下同様である)を表1に示す。これらの結果から、実施例1のメソ多孔体において、表面積が大きく且つ十分に均一な細孔構造が形成されていることが確認された。

【0054】[実施例2]

(界面活性剤の合成)(3-ブロモプロピル)トリエチルアンモニウムブロマイド[Br-(CH₂)₃-N(C₂H₅)₃Br]5g(0.0165mol)及びN,N-ジメチルヘキサデシルアミン[C₁₆H₃₃-N(C₂H₅)₃Br]7g(0.019mol)をアセトン150mlに加え、攪拌下、65℃で1週間還流を行った。次いで、反応液を室温まで冷却して析出した結晶を濾取し、さらにアセトンによる再結晶を行い精製した。この結晶を濾取し、60℃で減圧乾燥させて、目的の界面活性剤C₁₆H₃₃-N(C₂H₅)₂Br-(CH₂)₃-N(C₂H₅)₃Brを得た。

【0055】(メソ多孔体の合成)このようにして得られた界面活性剤2.52gをイオン交換水180gに加え、均一な溶液となるまで室温で攪拌した後、35重量%塩酸18.8gを加えてさらに攪拌し、透明な水溶液を得た。一方、テトラオルトエトキシシラン13.8gを予め0℃に冷却しておき、この全量を上記の水溶液に一気に加えて10分間攪拌した。

【0056】水溶液の攪拌を止めて室温にて4日間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、100℃で一夜間乾燥して多孔体前駆体を得た。この多孔体前駆体を600℃で6時間焼成して目的のメソ多孔体を得た。

【0057】実施例2のメソ多孔体について得られたX線回折パターンを図4に示す。図4中、 $2\theta = 1.5 \sim 3^\circ$ の領域に見られる2本の回折ピークはそれぞれ3d-Cubic Fm3m構造の111, 200に指数付

けされるものである。また、 $2\theta = 3 \sim 6^\circ$ の領域に見られる3本の回折ピークはそれぞれ3d-Cubic Fm3m構造の220, 311, 222に指数付けされるものである。このように、実施例2のメソ多孔体においても、3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルが形成されていることが確認された。

【0058】また、実施例2のメソ多孔体について得られたN₂吸着等温線を図5、SJK法により求めた細孔分布曲線を図6に示す。さらに、これらの測定結果に基づいて得られたBET比表面積、中心細孔直径、並びに中心細孔直径の $\pm 40\%$ の範囲内の直径を有する細孔の容積が占める割合(容積比)を表1に示す。これらの結果から、実施例2のメソ多孔体においても、表面積が大きく且つ十分に均一な細孔構造が形成されていることが確認された。

【0059】[実施例3]実施例2と同様にして合成した界面活性剤C₁₆H₃₃-N(C₂H₅)₂Br-(CH₂)₃-N(C₂H₅)₃Br 2.52gをイオン交換水180gに加え、均一な溶液となるまで室温で攪拌した後、35重量%塩酸18.8gを加えてさらに攪拌し、透明な水溶液を得た。一方、テトラオルトエトキシシラン13.8g、アルミニウムイソピロボキシド0.135g及びイソプロパノール3mlを予め0℃に冷却しておき、この全量を上記の水溶液に一気に加えて10分間攪拌した。

【0060】水溶液の攪拌を止めて室温にて4日間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、100℃で一夜間乾燥して多孔体前駆体を得た。この多孔体前駆体を600℃で6時間焼成して目的のメソ多孔体を得た。得られたメソ多孔体におけるSi/A1比(モル比)は100:1であった。

【0061】実施例3のメソ多孔体のX線回折パターン(図示せず)から、実施例1, 2と同様に3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルが形成されていることが確認された。

【0062】また、実施例3のメソ多孔体について、N₂吸着等温線及び細孔分布曲線(図示せず)から求めたBET比表面積、中心細孔直径、並びに中心細孔直径の $\pm 40\%$ の範囲内の直径を有する細孔が占める割合(容積比)を表1に示す。これらの結果から、実施例3のメソ多孔体においても、表面積が大きく且つ十分に均一な細孔構造が形成されていることが確認された。

【表1】

10

20

30

40

	BET 比表面積 [m ² /g]	中心細孔直径 [nm]	中心細孔直径の±40%の細孔の割合
実施例 1	1008	2.87	0.85
実施例 2	952	2.87	0.93
実施例 3	850	2.75	0.80

【0063】[実施例4]

(吸着材の合成) 実施例1のメソ多孔体1gを50mlのトルエン中に分散し、これに1-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン0.086gを加えて110℃で3時間還流を行った。その後、反応液を濾過し、濾過及び2-プロパノールによる洗浄を行い、100℃で乾燥させた。

【0064】このようにして得られた試料200mgを、0.05M塩化銅/2-プロパノール溶液20mgと混合し、室温で5時間攪拌した。この反応液を濾過し、2-プロパノールで洗浄した後、乾燥させて目的の吸着材を得た。

【0065】[比較例1]

(MCM-41の合成) J. S. Beck et al., J. Am. Chem. Soc., 114, 10834-10843(1992)に記載の合成方法に準拠して、MCM-41の合成を行った。

【0066】すなわち、水ガラス3号(JIS規格)18.7gをイオン交換水40gに溶解させた後、H₂SO₄1.5gを加えて10分間攪拌した。一方、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド(HDTMA⁺Cl⁻)16.77gをイオン交換水50.23gに溶解させた25重量%溶液を調製し、この溶液を上述の水ガラス溶液に添加してさらに30分間攪拌した。得られた懸濁液にイオン交換水20gをさらに加えた後、密閉容器中、100℃で144時間加熱した。これを室温まで冷却した後、濾過、洗浄、乾燥を行い白色粉末を得た。この白色粉末を540℃で6時間焼成してメソ多孔体MCM-41を得た。

【0067】(吸着材の合成) このようにして得られたメソ多孔体1gを50mlのトルエン中に分散し、これに1-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン0.086gを加えて110℃で3時間還流を行った。その後、反応液を濾過し、濾過及び2-プロパノールによる洗浄を行い、100℃で乾燥させた。

【0068】このようにして得られた試料200mgを、0.05M塩化銅/2-プロパノール溶液20mgと混合し、室温で5時間攪拌した。この反応液を濾過し、2-プロパノールで洗浄した後、乾燥させて目的の吸着材を得た。

【0069】(吸着特性評価試験) 実施例4及び比較例1の吸着材について、以下の手順に従って吸着特性の評価を行った。まず、K₂HA s SO₄及びK₂CrO₄をそ

れぞれ12mM含有する水溶液50mlに吸着材50mgを加えて懸濁させ、所定の時間経過後におけるCrO₄²⁻イオンの吸着量を測定した。各吸着材を用いたときのCrO₄²⁻イオンの吸着量と時間との相関を図7に示す。図示の通り、実施例4の吸着材を用いた場合は、比較例1の吸着材を用いた場合に比べて短時間で十分な量のCrO₄²⁻イオンを吸着することができた。

【0070】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明のメソ多孔体においては、中心細孔直径1~10nmの細孔の連結により3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルを形成することによって、吸着物質又は反応基質を、細孔構造による制限を受けずに速やかに細孔内に拡散されるので、吸着材等に適用した場合に十分に高い吸着・分離特性を達成することが可能となる。

【0071】また、本発明のメソ多孔体の製造方法によれば、上記一般式(1)で表される界面活性剤イオンを用いることによって、従来の製造方法では非常に困難であった3d-Cubic Fm3m構造の3次元チャンネルの形成が可能となり、吸着・分離特性に優れる本発明のメソ多孔体を容易に且つ確実に得ることができる。

【0072】また、本発明の吸着材においては、本発明のメソ多孔体に上記一般式(2)で表される化合物を担持することによって、吸着速度を向上し得る吸着サイトがメソ多孔体の細孔内に形成されるので、より高水準の吸着・分離特性を有する吸着材が実現される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたメソ多孔体のX線回折パターンを示すグラフである。

【図2】実施例1で得られたメソ多孔体のN₂吸着等温線を示すグラフである。

【図3】実施例1で得られたメソ多孔体の細孔分布曲線を示すグラフである。

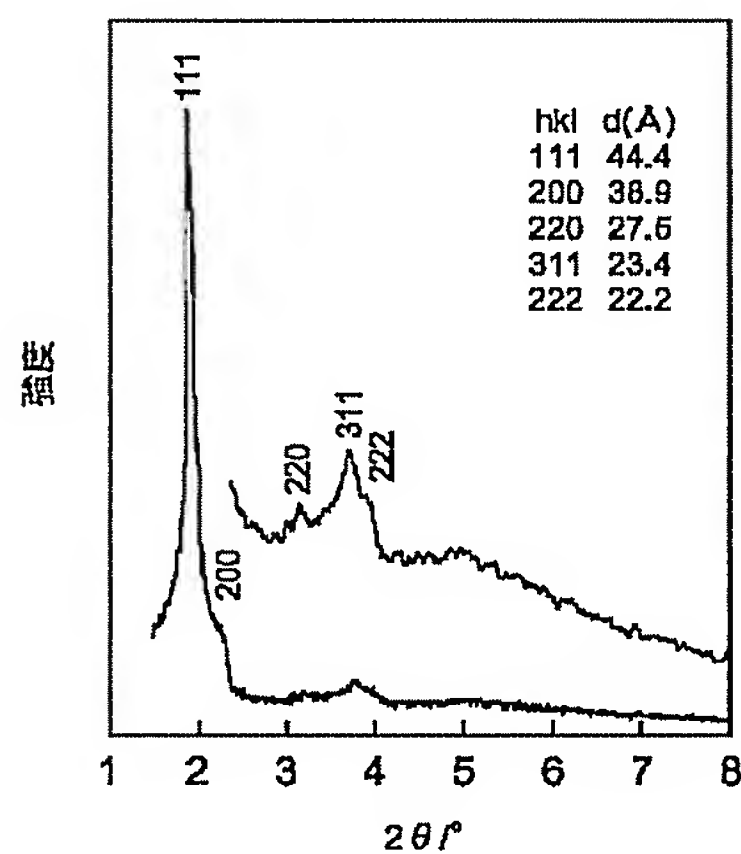
【図4】実施例2で得られたメソ多孔体のX線回折パターンを示すグラフである。

【図5】実施例2で得られたメソ多孔体のN₂吸着等温線を示すグラフである。

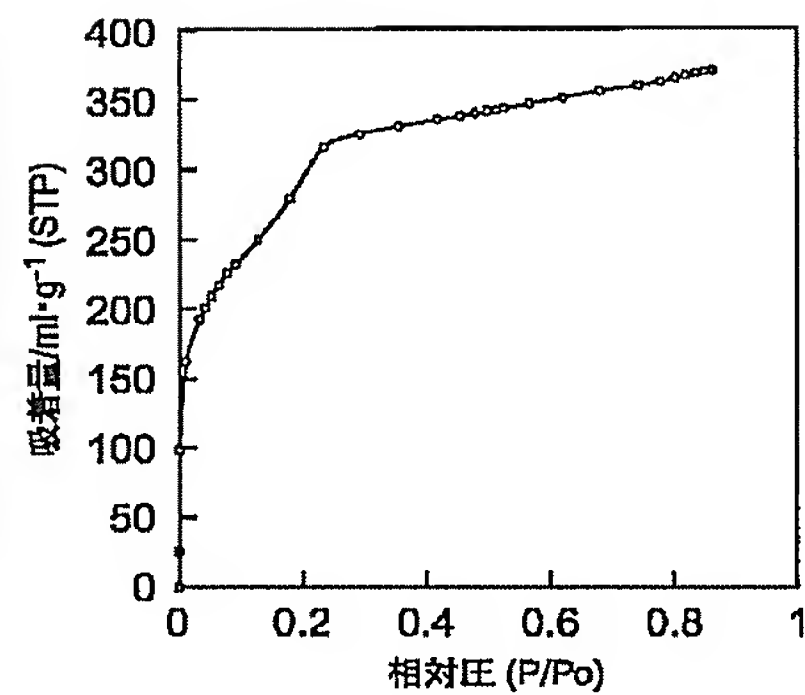
【図6】実施例2で得られたメソ多孔体の細孔分布曲線を示すグラフである。

【図7】実施例4及び比較例1で得られた吸着材を用いた吸着特性評価試験におけるCrO₄²⁻イオンの吸着量と時間との相関を示すグラフである。

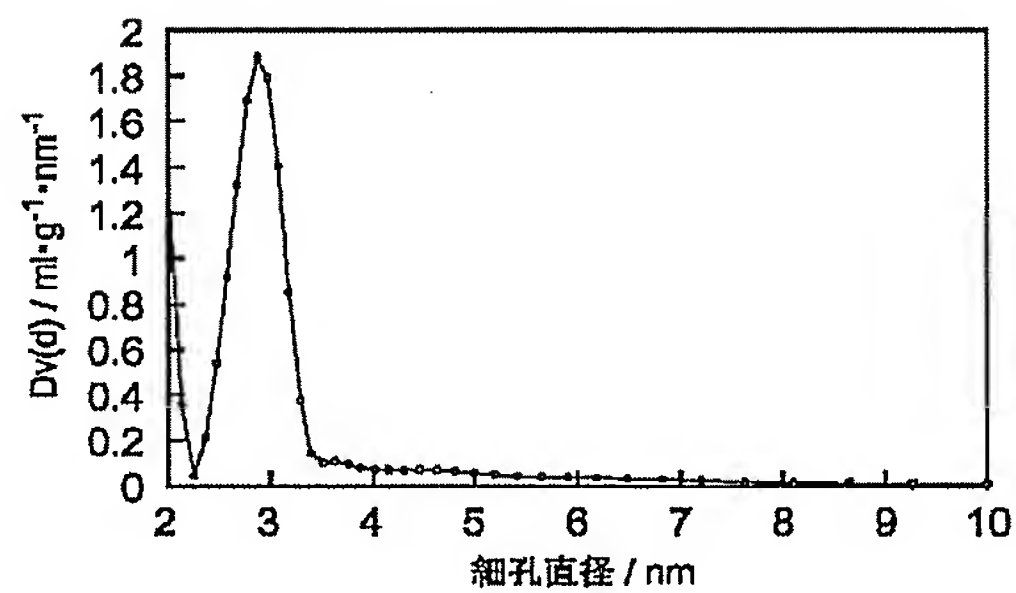
【図1】



【図2】

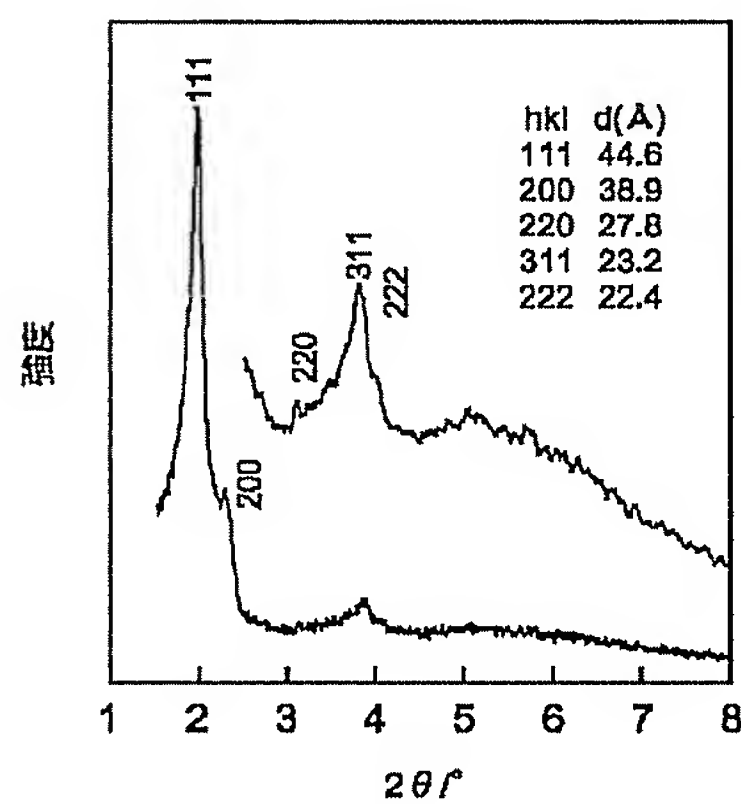


【図3】

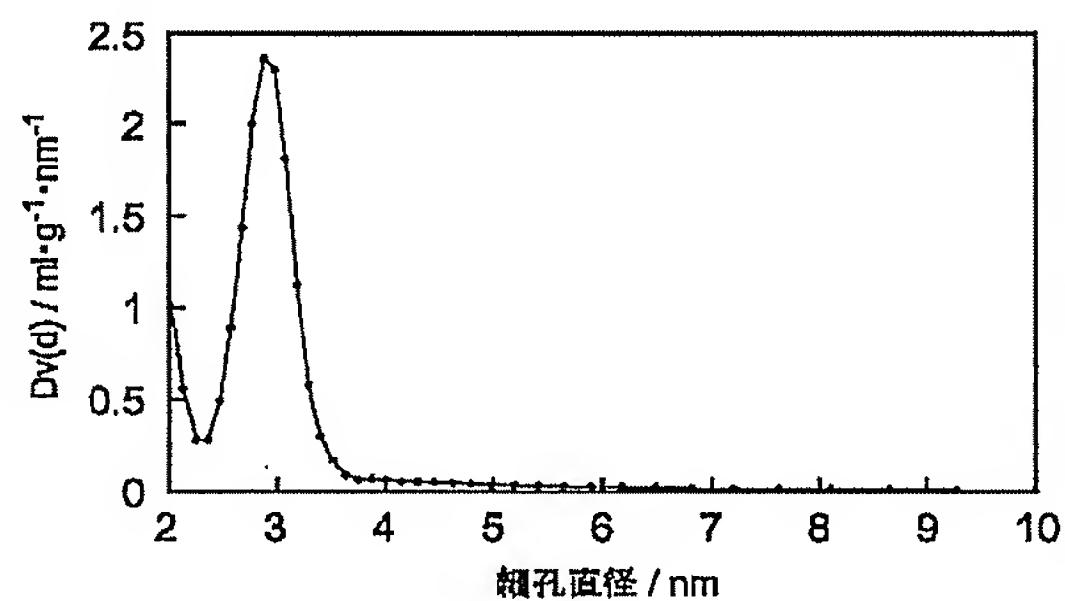
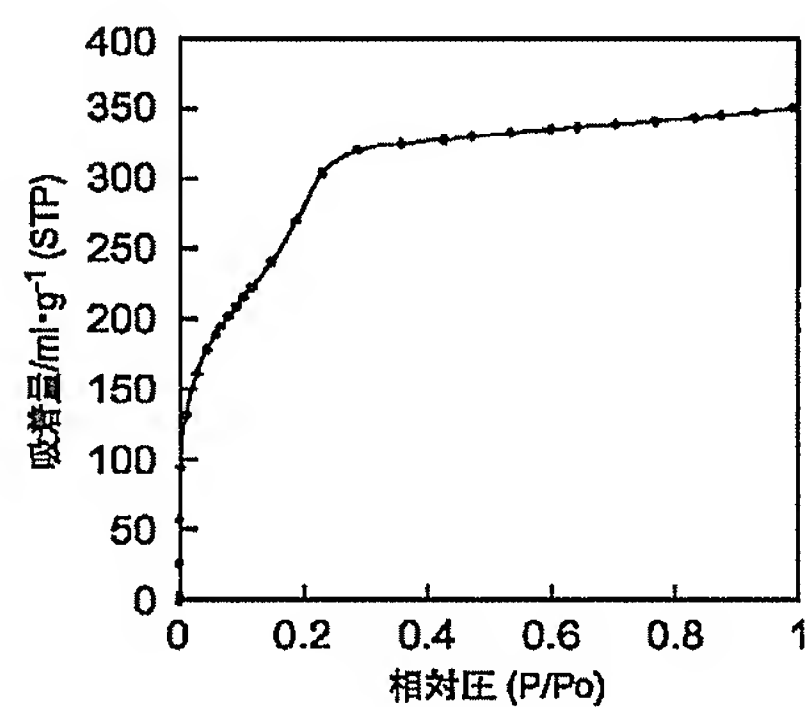


【図6】

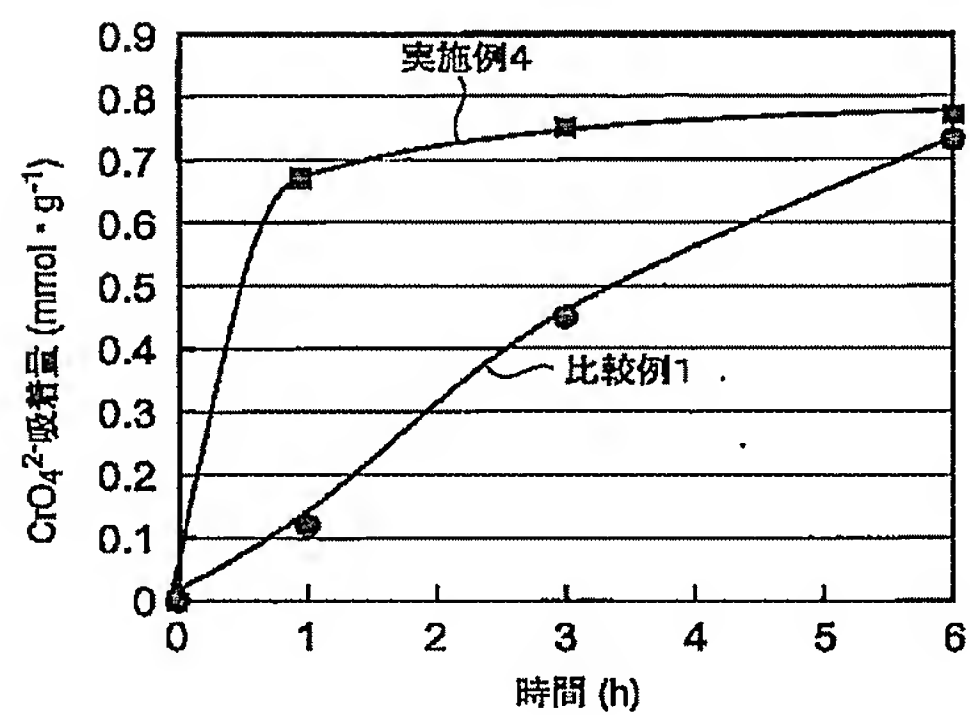
【図4】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 辰巳 敬

神奈川県川崎市麻生区上麻生 4-29-301

(72)発明者 車 順愛
神奈川県横浜市西区楠町16- 6 クリオ横
浜五番館1107号

F ターム(参考) 4G042 DA01 DC03 DD06 DE09 DE11
DE14
4G066 AA18B AA19B AA20B AA22B
AA23B AA24B AA25B AA27B
AB10A AB18A AB21A AB23B
AD01B AD06B AD10B BA23
BA24 BA25 BA26 BA31 BA36
CA46 DA08 FA03 FA05 FA22
4G072 AA25 BB15 GG01 GG03 HH30
JJ47 MM01 RR05 RR12 UU11
4G073 BA63 BD11 FB42 FC01 FC18
UA06